

Bibliographic Information

Phosphoric acid esters and their use. Vogt, Uwe; Heinen, Ralf; Riegels, Martin. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (2000), 8 pp. CODEN: GWXXBX DE 19848894 A1 20000427 Patent written in German. Application: DE 98-19848894 19981023. CAN 132:309671 AN 2000:275353 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
<u>No.</u>	<u>Date</u>		
DE 19848894	A1	20000427	DE
1998-19848894	19981023		
WO 2000024749	A1	20000504	WO
1999-EP7667	19991012		
W: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KC, KZ, MD, RU, TJ, TM			
RW: GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG			
BR 9914739	A	20010703	BR
1999-14739	19991012		
EP 1123300	A1	20010816	EP
1999-953791	19991012		
EP 1123300	B1	20020918	
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO			
JP 2002528457	T2	20020903	JP
2000-578319	19991012		
AT 224398	E	20021015	AT
1999-953791	19991012		
NZ 511231	A	20030429	NZ
1999-511231	19991012		

Priority Application

DE 1998-19848894	A	19981023
WO 1999-EP7667	W	19991012

Abstract

Phosphoric acid triesters, useful as leveling agents in dyeing of N-contg. fibers, esp. wool, can be prepd. by reaction of POCl_3 with R_1OH and/or $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{X})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{Y}$ and/or $\text{Z}(\text{OCHR}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ [R_1 = C1-30 aliph. group; R_2 = H, Me, Et, Ph, or H and Me; X = C4-24 aliph. group; Y = H, PO_3M_2 ; M = H, alkali metal, (substituted) ammonium; Z = H, Me, Et, PO_3M_2 ; m = 1-29; n = 0-30; p = 4-35]. Thus, treating a mixt. of 0.1 mol each stearyl alc., polyethylene glycol (mol. wt. 400), and ethoxylated (5 mol) tallow amine with 0.1 mol POCl_3 for 5 h at 100° and 1 h at $100^\circ/20$ millibars, followed by neutralization with NaOH to pH 6-7, gave a phosphoric acid triester (I). Dyeing wool yarn at liquor/goods ratio 20 in a 50° bath contg. a dye mixt. and 0.5 wt.% I, along with other conventional additives, gave a uniform shade.



⑳ Aktenzeichen: 198 48 894.7
㉔ Anmeldetag: 23. 10. 1998
㉕ Offenlegungstag: 27. 4. 2000

DE 198 48 894 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:
Vogt, Uwe, Dipl.-chem. Dr., 40789 Monheim, DE;
Heinen, Ralf, Dipl.-Ing., 50737 Köln, DE; Riegels,
Martin, Dipl.-Chem. Dr., 42799 Leichlingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Phosphorsäureester

⑤7 Bereitgestellt werden neue Phosphorsäureester der allgemeinen Formel 1, die durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit speziellen Alkoholen erhalten und als Egalisierungsmittel bei der Färbung von stickstoffhaltigen Fasermaterialien eingesetzt werden können.

DE 198 48 894 A 1

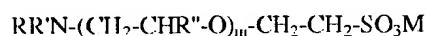
Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Phosphorsäureester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Färbereihilfsmittel.

Bei der Färbung von Textilien werden Egalisierungsmittel als Hilfsmittel eingesetzt. Bei diesen Egalisierungsmitteln handelt es sich um grenzflächenaktive Substanzen, welche die Aufgabe haben, die zu färbende Faser oder Fasermischung gut zu benetzen, das Durchfärben der Fasern zu fördern und ein zu schnelles, unegales Aufziehen der Farbstoffe beim Färbeprozess zu verhindern. Durch den Einsatz der Egalisierungsmittel kann somit ein gleichmäßiges und einheitliches Färbergebnis erreicht werden.

Das Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere Wolle, erfolgt geeigneterweise mit anionischen Farbstoffen, wie z. B. Säurefarbstoffen, 1 : 1-Metallkomplexfarbstoffen, 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffen, Chromfarbstoffen oder deren Mischungen.

Aus dem Stand der Technik sind bereits verschiedenste Egalisierungsmittel für die Färbung von Textilmaterialien, insbesondere Wolle, mit den angeführten Farbstoffen bekannt.

In der DE-OS-19 40 178 werden beispielsweise Polyalkylenglykoletherketten aufweisende Ethansulfonsäureverbindungen oder deren Quaternisierungsprodukte als Egalisierungsmittel für das Färben stickstoffhaltiger Fasermaterialien mit Säurefarbstoffen oder 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffen beschrieben. Die Polyalkylenglykoletherketten aufweisenden Ethansulfonsäureverbindungen besitzen dabei folgende Strukturformel



wobei R für einen C_{12} - C_{22} -Alkyl-, einen C_{12} - C_{22} -Alkenyl- oder C_{12} - C_{22} -Cycloalkylrest, R' für CH_3 oder eine der Gruppierungen $-(\text{CH}_2-\text{CHR}''-\text{O})_n\text{H}$ oder $-(\text{CH}_2-\text{CHR}''-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$, R'' für H, CH_3 , C_2H_5 oder Phenyl steht, M ein Kation darstellt und die Summe aus m+n eine Zahl von 5-70 ist, wobei mindestens 80% der im Molekül enthaltenen Alkylenoxidentheiten Ethylenoxid-Einheiten sind.

Aus der DE-OS-16 19 372 ist die Färbung von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern, Cellulose oder Cellulosefaseren in Gegenwart spezieller Egalisierungsmittel als Ersatz für natürliches Lecithin bekannt. Diese Egalisierungsmittel werden erhalten durch Alkoxylierung von mit Fettsäuren acylierten Polyalkylenaminen, Umsetzung dieser Alkoxylierungsprodukte mit P_4O_{10} zu partiellen Phosphorsäureestern und Neutralisierung letzterer mit Alkanolaminen.

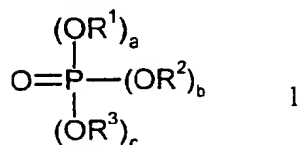
Aus der DE-OS-19 46 058 ist es ferner bekannt, zum schaumarmen, streifenfreien und egalieren Färben von Polyamid-Geweben im Färbeprozess Gemische aus a) niedrig ethoxilierten Fettdianinen, b) einem Alkalisalz von Dinaphthylmethandisulfonsäure und c) propoxylierten Mono- und Diestern der Orthophosphorsäure einzusetzen.

In der DE-OS 28 21 494 wird ein Verfahren zum Färben von Web- und Wirkwaren aus Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen beschrieben, bei dem zur Erhöhung der Dispersionsstabilität und Verbesserung der Egalisierungswirkung eine wässrige Zubereitung aus Lecithin, einer ethoxilierten Carbonsäure und eines ethoxilierten Alkohols zugesetzt wird.

Es ist ferner bekannt, Phosphorsäureester als Dispergiemittel für anorganische und organische Pigmente sowohl in Kunststoffen als auch besonders in Lacken, Druck- und Anstrichfarben einzusetzen. In der EP-A-0 759 440 werden beispielsweise Phosphorsäureester beschrieben, die auf folgendem Weg hergestellt werden: Zunächst wird ein Amin mit einem Alkylenoxid oder Alkylenecarbonat zu einem Aminoalkohol oder Aminoetheralkohol umgesetzt. Dieser Aminoalkohol oder Aminoetheralkohol wird mit einer Hydroxycarbonsäure oder einer Dicarbonsäure und einem Diol verestert oder mit einem Diisocyanat und einem Diol in ein Urethan überführt. Der erhaltene Aminoester bzw. Aminoetherester oder das gebildete Aminourethan bzw. Aminoetherurethan wird abschließend in einen Phosphorsäureester überführt (phosphatiert). Diese Phosphorsäureester wirken sich stabilisierend auf die Pigmentdispersionen aus und verhindern eine Agglomeration oder Flockung der Pigmentteilchen. Eine Anwendung dieser Phosphorsäureester als Egalisierungsmittel bei der Färbung von Textilmaterialien wird nicht beschrieben.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Substanzen zur Verfügung zu stellen, die für den Einsatz als Egalisierungsmittel bei der Färbung von Textilmaterialien, insbesondere Wolle, geeignet sind.

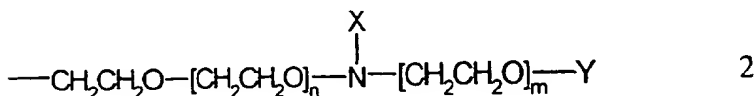
Gelöst wird diese Aufgabe durch neue Phosphorsäureester der allgemeinen Formel 1,



worin

R^1 ein aliphatischer Rest mit 1-30 C-Atomen ist,

R^2 einen Rest der allgemeinen Formel 2 darstellt,



wobei

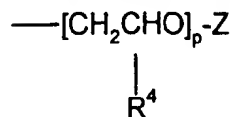
n eine Zahl von 0 bis 30,

m eine Zahl von 1 bis 29,

X ein aliphatischer Rest mit 4-24 C-Atomen und

Y H oder $\text{PO}(\text{OM})_2$ ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-

oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen steht, R³ einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt,



wobei

p eine Zahl von 4 bis 35 ist,

R⁴ H, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Mischungen aus H und Methyl bedeutet und

Z H, Methyl, Ethyl oder PO(OM)₂ ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C₁-C₆-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen steht, und

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und a+b+c = 3 ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Phosphorsäureester gemäß Formel 1 sowie die Verwendung dieser Phosphorsäureester als Hilfsmittel bei der Färbung stickstoffhaltiger Fasermaterialien, insbesondere Wolle.

In den Phosphorsäureestern der Formel 1 ist R¹ ein aliphatischer Rest mit 1 bis 30 C-Atomen. Bei diesem aliphatischen Rest handelt es sich bevorzugt um geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1–30 C-Atomen. Beispiele für geradkettige oder verzweigte C₁-C₈-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl und n-Octyl.

Beispiele für geradkettige oder verzweigte C₈-C₃₀-Alkylgruppen sind n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Docosyl.

Die Bedeutung der Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte C₁-C₃₀-Alkenylgruppen mit 1, 2 oder 3 Doppelbindungen. Vorzugsweise handelt es sich um geradkettige oder verzweigte C₄-C₃₀-Alkenyl-, insbesondere C₈-C₂₀-Alkenylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl, Hexadecadienyl, Hexadecatrienyl, Octadecadienyl sowie Octadecatrienyl.

Die Bedeutung des Alkyl- bzw. Alkenylrestes für R¹ umfaßt auch Mischungen verschiedener Alkyl- bzw. Alkenylgruppen, wie sie z. B. in natürlichen Fetten und Ölen, z. B. Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rapsöl oder Talgfett vorkommen.

Im Rest R² steht X für einen aliphatischen Rest mit 4–24 Kohlenstoffatomen. Als solche aliphatischen Reste kommen geradkettige und verzweigte Alkyl- und Alkenylreste mit 4–24 C-Atomen, bevorzugt 12–24 und besonders bevorzugt 16–22 C-Atomen in Betracht. Insbesondere steht X für einen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl-, Octadecenyl- oder Abietylrest.

Die Bedeutung des Alkyl- bzw. Alkenylrestes für X umfaßt dabei ebenfalls Mischungen verschiedener Alkyl- bzw. Alkenylgruppen, wie sie z. B. in natürlichen Fetten und Ölen, z. B. Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rapsöl oder Talgfett vorkommen.

Die Gruppe Y steht im Rest R² für H oder PO(OM)₂. Für M kommen als Kationen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkalimetall-, bevorzugt Natrium- oder Kalium, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen zum Einsatz. Letztere leiten sich insbesondere von Mono-, Di- oder Triethanolamin ab.

Der Index n im Rest R² steht für eine Zahl von 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5. Der Index m im Rest R² steht für eine Zahl von 1 bis 29, bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5.

Die Gruppe Z steht im Rest R³ für H, Methyl, Ethyl oder PO(OM)₂. Vorzugsweise steht Z für H oder PO(OM)₂. Für M kommen als Kationen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkalimetall-, bevorzugt Natrium- oder Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen in Frage. Letztere leiten sich insbesondere von Mono-, Di- oder Triethanolamin ab.

Der Rest R⁴ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder auch Mischungen aus Wasserstoff und Methyl. Bevorzugt steht R⁴ für Wasserstoff oder Methyl. Bei Mischungen aus Wasserstoff und Methyl können maximal 80% des Gesamtwertes von R⁴ für Methyl und minimal 20% des Gesamtwertes von R⁴ für Wasserstoff stehen.

Der Index p im Rest R³ steht für eine Zahl von 4 bis 35, bevorzugt 9 bis 22.

Die Indices a, b und c in der Formel I sind Zahlen von 0 bis 3, wobei a + b + c = 3 ist. Bevorzugt sind a, b und c jeweils 1.

Bevorzugt sind Phosphorsäureester gemäß Formel 1, wobei

R¹ ein aliphatischer Rest mit 4–30 C-Atomen ist, im Rest R²

n eine Zahl von 0 bis 10,

m eine Zahl von 1 bis 10,

X ein aliphatischer Rest mit 12–24 C-Atomen und

Y H oder PO(OM)₂ ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen steht und im Rest R³

m eine Zahl von 3 bis 35,

R^4 H oder Methyl und

Z H, Methyl, Ethyl oder $PO(OM)_2$ ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- $(C_1-C_6\text{-Alkyl})$ -ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- $(C_2-C_6\text{ Alkanol})$ -ammoniumionen steht, und

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und $a+b+c = 3$ ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäureester gemäß Formel 1, wobei R^1 ein aliphatischer Rest mit 8–20 C-Atomen ist, im Rest R^2

n eine Zahl von 0 bis 5,

m eine Zahl von 1 bis 5,

X ein aliphatischer Rest mit 16–22 C-Atomen und

Y H ist,

im Rest R^3

p eine Zahl von 9–22,

R^4 H und

Z H ist und

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und $a+b+c = 3$ ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Phosphorsäureester nach Formel 1 durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit den Alkoholen R^1OH , R^2OH und R^3OH , wobei R^1 , R^2 und R^3 die zuvor für Formel 1 genannten Bedeutungen besitzen, Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

In einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man insgesamt 3 mol einer Mischung der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH mit 1 bis 2 mol, bevorzugt mit 1.0 bis 1.2 mol Phosphoroxychlorid um.

Die drei Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH können dabei in folgenden Mengenverhältnissen zueinander verwendet werden:

R^1OH 10–40, bevorzugt 30–40 mol %

R^2OH 20–80, bevorzugt 30–40 mol % und

R^3OH 10–40, bevorzugt 30–40 mol %,

wobei die Summe der Mengen der drei Alkohole immer 100 mol% beträgt.

Üblicherweise legt man zunächst die Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH vor, erwärmt diese Mischung unter Aufschmelzen der Alkohole und gibt bei 40 bis 60°C das Phosphoroxychlorid zu. Bei dieser Zugabe kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur, in der Regel auf mindestens 80°C. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur, bevorzugt ungefähr 100°C, nachgerührt. Durch Verminderung des Drucks ist es möglich, die bei der Umsetzung entstandene HCl aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen. Es hat sich ferner bewährt, anschließend durch Zugabe einer Base wie Natronlauge oder Diethanolamin einen pH-Wert von 5 bis 7 einzustellen.

Die Alkohole R^1OH sind allgemein zugänglich. Die Herstellung der Alkohole R^2OH kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen und ist beispielsweise in der DE-OS-19 40 178 beschrieben. Zunächst lagert man 2 bis 60 Mol Ethylenoxid an ein aliphatisches Amin $X-NH_2$ an, wobei X die oben angeführte Bedeutungen besitzt. Als aliphatische Amine haben sich insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl-, Octadecenyl- oder Abietylamin bewährt.

Bevorzugte Beispiele sind ferner Umsetzungsprodukte aus 1 mol Talgfettamin mit 2 mol, 5 mol oder 10 mol Ethylenoxid.

Die Veresterung der endständigen OH Gruppe im Rest R^2 , so daß Y für $PO(OM)_2$ steht, ist im Rahmen der Umsetzung der Alkohole mit Phosphoroxychlorid möglich, sofern mit einem Überschuß an Phosphoroxychlorid gearbeitet wird.

Die Alkohole R^3OH sind allgemein zugänglich. Bevorzugte Beispiele für R^3OH sind Triethylenglykol und Polyethylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 200 bis 1 500 g/mol oder Monomethyl- bzw. Monoethylether dieser Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I liegen in der Regel bei Raumtemperatur in fester, wachsartiger Form vor. Im Bereich von 30 bis 60°C beginnen sie zu schmelzen. Um die Phosphorsäureester in eine flüssige und damit anwendungsfreundlichere weil leichter dosierbare Form zu überführen, empfiehlt es sich, organische oder wässrig-organische Formulierungen herzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch organische oder wässrig-organische Formulierungen enthaltend 25–70 Gew.-% der Phosphorsäureester gemäß Formel 1. Zur Herstellung dieser Formulierungen kann das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden. Als organische Lösungsmittel sind solche geeignet, die sich gegenüber den Phosphorsäureestern inert verhalten und wassermischbar sind. Bevorzugt werden Mono-, Di- oder Oligoethylenglykole, -propylenglykole oder -ethylen/propylenglykole, deren Mono- oder Diether oder Mischungen daraus eingesetzt. Insbesondere wird Butyldiglykol oder Methyl diglykol verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der Phosphorsäureester der Formel 1 oder der entsprechenden organischen oder wässrig-organischen Formulierungen als Färbereihilfsmittel beim Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, bevorzugt Wolle.

Die Phosphorsäureester gemäß Formel 1 bzw. die organischen oder wässrig-organischen Formulierungen werden den Färbeflotten zugesetzt. Das Färben der stickstoffhaltigen Textilmaterialien, insbesondere Wolle, in Gegenwart der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 kann dabei so durchgeführt werden, daß man das Färbegut zunächst in eine auf 40 bis 50°C erwärmte Färbeflotte einbringt, die den Farbstoff, die Phosphorsäureester der Formel 1 und Säuren, z. B. Essigsäure, enthält.

Anschließend erhitzt man das Färbegut allmählich auf 100 bis 130°C und hält es so lange auf dieser Temperatur, bis es erschöpft ist. Es ist ebenso möglich, das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die nur die Phosphorsäureester der Formel 1

und Säure enthält, kurze Zeit bei 40 bis 50°C vorzubehandeln und erst dann dieser Flotte bei Temperaturen zwischen 40 und 98°C die Farbstoffe zuzusetzen, anschließend die Temperatur des Färbebades allmählich auf 100 bis 130°C zu steigern und bis zur Baderschöpfung auf dieser Temperatur zu halten.

Als Farbstoff kommen die für das Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere Wolle, geeigneten anionischen Farbstoffe, z. B. Säurefarbstoffe, 1 : 1-Metallkomplexfarbstoffe, 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe oder Chromfarbstoffe sowie deren Mischungen in Betracht.

Die Mengen, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen den Färbebädern zugesetzt wird, können in weiten Grenzen schwanken. Sie lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0.25–3.0, vorzugsweise 0.5 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, bewährt.

Das Färbeverfahren eignet sich für alle mit den aufgeführten Farbstoffen anfärbbaren stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere für natürliche Polyamide, wie Wolle und Seide, für synthetische Polyamide, wie Hexamethyldiamid, Poly-ε-caprolactam und Poly-ω-aminoundecansäure, für basisch modifizierte Polyacrylnitrile sowie für deren Mischungen untereinander oder mit anderen Fasermaterialien, wie solchen aus nativer und regenerierter Cellulose, Polyacrylnitril, Polyurethanen oder Polyestern. Die genannten anfärbbaren Fasermaterialien können dabei in den unterschiedlichsten Verarbeitungsformen vorliegen, beispielsweise als Flocke, Kammzug, texturierte Fäden, Spinnkabel, Garn, Gewebe, Gewirke oder Vliese.

Mit Hilfe der Phosphorsäureester der Formel 1 gelingt es, diese stickstoffhaltigen Textilmaterialien sehr gleichmäßig zu färben. Neben ihrer hervorragenden Qualität als Färbereihilfsmittel zeigen die Phosphorsäureester der Formel 1 überraschenderweise auch eine gute biologische Abbaubarkeit.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung

Ein Gemisch aus 27.0 g (0.1 mol) Stearylalkohol, 40.0 g (0.1 mol) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und 48.8 g (0.1 mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 mol Talgfettamin mit 5 mol Ethylenoxid wird bei 55°C vorgelegt und innerhalb von 10 min mit 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxychlorid versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 90°C. Unter einem leichten Stickstoffstrom läßt man anschließend 5 Stunden bei 100°C nachrühren. Es folgt eine weitere Stunde Nachrührzeit unter einem verringertem Druck von 20 mbar. Man läßt auf 50°C abkühlen und neutralisiert den Ansatz durch vorsichtige Zugabe von 45%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6 bis 7. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer wachsartigen Masse. Die Ausbeute beträgt 138 g. Beim erneuten Aufheizen beginnt das Reaktionsprodukt bei etwa 44°C zu schmelzen.

Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 1, nach Ablauf der Reaktion wird jedoch anstatt mit Natronlauge mit Diethanolamin auf einen pH-Wert von 6 bis 7 neutralisiert. Die Ausbeute beträgt 143 g. Beim erneuten Aufheizen beginnt das Reaktionsprodukt bei etwa 42°C zu schmelzen.

Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung

In Analogie zu Beispiel 1 wird die Umsetzung von 24.2 g (0.1 mol) Hexadecylalkohol, 40.0 g (0.1 mol) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und 48.8 g (0.1 mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 mol Talgfettamin und 5 mol Ethylenoxid durchgeführt. Die Neutralisierung des Reaktionsgemisches erfolgt mit 45%iger Natronlauge. Erhalten werden 135 g eines wachsartigen Produktes mit einem Schmelzpunkt von etwa 44°C.

Beispiel 4

Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 3, nach Ablauf der Reaktion wird jedoch anstatt mit Natronlauge mit Diethanolamin neutralisiert. Man erhält 140 g eines wachsartigen, bei etwa 43°C schmelzenden Produkts.

Beispiel 5

Herstellung einer flüssigen Zubereitung des Phosphorsäureesters aus Beispiel 2

100 g der Phosphorsäureester aus Beispiel 2 werden bei 50°C mit 100 g Butyldiglykol bis zur klaren Lösung verrührt. Anschließend läßt man abkühlen.

DE 198 48 894 A 1

Beispiel 6

Herstellung einer flüssigen Zubereitung des Phosphorsäureesters aus Beispiel 2

- 5 30 g der Phosphorsäureester aus Beispiel 4 werden bei 50°C mit 40 g Butyldiglykol und 30 g entmineralisiertem Wasser bis zur klaren Lösung verrührt. Anschließend läßt man abkühlen.

Beispiel 7 (Anwendung)

- 10 30 g Wollkammgarn werden in einem Zirkulationsfärbeapparat (Typ Color Star der Firma Mathis) wie folgt gefärbt (Prozentangaben beziehen sich auf das Warengewicht; ISOLAN® sind Farbstoffe der DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG).

1. Färbung

- 15 Flottenumpumpung: Wechelseitig 4 min von innen nach außen und 2 min von außen nach innen
- Flotte:
- | | |
|------------------------------|--------|
| ISOLAN Gelb K-GLN 250% | 0.3% |
| 20 ISOLAN Bordo R 220% | 0.15% |
| ISOLAN Grau K-BRLS 200% | 0.3% |
| Natriumsulfat | 5% |
| Essigsäure 60%ig | 3% |
| Hilfsmittel gemäß Beispiel 1 | 0.5% |
| 25 pH-Wert der Flotte: | 4.5 |
| Flottenverhältnis: | 1 : 20 |
| Starttemperatur: | 50°C |

30 Ablauf der Färbung:

- 10 min Vorlaufzeit bei 50°C
- Aufheizen auf 98°C (Aufheizgeschwindigkeit 2°C/min)
- 30 min bei 98°C halten
- 35 - Abkühlen auf 70°C (Abkühlgeschwindigkeit 2°C/min)
- 5 min bei 70°C halten
- Ablassen der Flotte

40 2. Spülen

- Flottenumpumpung: Wechelseitig 4 min von innen nach außen und 2 min von außen nach innen
- Temperatur: 40°C
- 45 Spüldauer: 12 min

- Ablassen der Spülflotte
- Auffüllen neuer Spülflotte

50

- Temperatur: 60°C
- 55 Spüldauer: 12 min

- Ablassen der Spülflotte

60 3. Absaugen und Trocknen der Kammgarnspule

12 Stunden bei 50°C

- 65 Aus dem gefärbten Wollkammgarn wird ein Strickstück Innen-Mitte-Außen hergestellt. Bewertet wird der Farbtonablauf des Strickstückes, d. h. die Farbtonabweichung zwischen dem inneren, mittleren und äußeren Bereich der Kammgarnspule.

Es resultiert ein Strickstück mit einwandfreiem Farbtonablauf.

Wird die in Beispiel 5 beschriebene Färbung mit der folgenden Flotte

ISOLAN Gelb S-GL	0.3%	5
ISOLAN Rot S-RL	0.3%	
ISOLAN Grau S-GL	0.3%	
Natriumsulfat	5%	
Essigsäure 60%	3%	
Hilfsmittel gemäß Beispiel 3	1.0%	10

durchgeführt, so resultiert ebenfalls ein Strickstück mit einwandfreiem Farbtonablauf.

Beispiele 9 und 10 (Vergleichsbeispiele) 15

Wird die in den Beispielen 7 und 8 beschriebene Färbung ohne das erfindungsgemäße Hilfsmittel durchgeführt, so resultiert aus dem gefärbten Wollkammgarn ein Strickstück, das einen sehr deutlichen Inne-Mitte-Außen-Effekt, d. h. einen starken Farbtönunterschied innerhalb des Strickstückes zeigt.

Beispiele 11 und 12 (Vergleichsbeispiele) 20

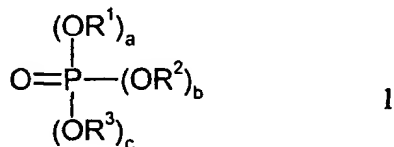
Ein ebenfalls sehr deutlicher Innen-Mitte-Außen-Effekt wird erkennbar, wenn man in der Färbung gemäß Beispiel 7 anstatt der erfindungsgemäßen Verbindungen folgende Vergleichsverbindungen einsetzt:

Umsetzungsprodukt aus 27.0 g (0.1 mol) Stearylalkohol, 40.0 g (0.1 mol) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und 46.4 g (0.1 mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 mol Oleylalkohol mit 5 mol Ethylenoxid. Die anschließende Neutralisierung erfolgt mit Natronlauge. 25

Umsetzungsprodukt aus 3.2 g (0.1 mol) Methanol, 10.6 g (0.1 mol) Diethylen- glykol und 48.8 g (0.1 mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 mol Talgfettamin mit 5 mol Ethylenoxid. Die anschließende Neutralisierung erfolgt mit Natronlauge. 30

Patentansprüche

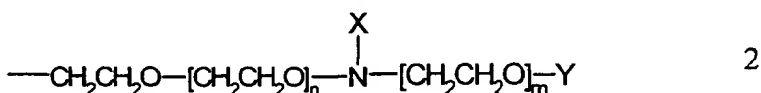
1. Phosphorsäureester der allgemeinen Formel 1, 35



worin

R¹ ein aliphatischer Rest mit 1–30 C-Atomen ist,

R² einen Rest der allgemeinen Formel 2 darstellt, 45



wobei

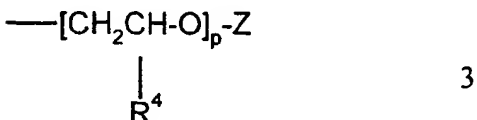
n eine Zahl von 0 bis 30

m eine Zahl von 1 bis 29

X ein aliphatischer Rest mit 4–24 C-Atomen und

Y H oder PO(OM)₂ ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen steht, 55

R³ einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt,



wobei

p eine Zahl von 4 bis 35 ist,

R⁴ H, Methyl, Ethyl oder Phenyl oder Mischungen aus H und Methyl bedeutet und 65

Z H, Methyl, Ethyl oder PO(OM)₂ ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₁-C₆-Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C₂-C₆-Alkanol)-ammoniumionen steht, und

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und $a+b+c = 3$ ist.

2. Phosphorsäureester nach Anspruch 1, wobei R^1 ein aliphatischer Rest mit 4–30 C-Atomen ist, im Rest R^2

n eine Zahl von 0 bis 10,

m eine Zahl von 1 bis 10,

X ein aliphatischer Rest mit 12–24 C-Atomen und

Y H oder $PO(OM)_2$ ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C_1 - C_6 -Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C_2 - C_6 -Alkanol)-ammoniumionen steht und

im Rest R^3

m eine Zahl von 3 bis 35,

R^4 H oder Methyl und

Z H, Methyl, Ethyl oder $PO(OM)_2$ ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C_1 - C_6 -Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C_2 - C_6 -Alkanol)-ammoniumionen steht

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und $a+b+c = 3$ ist.

3. Phosphorsäureester nach Anspruch 1, wobei R^1 ein aliphatischer Rest mit 8–20 C-Atomen ist, im Rest R^2

n eine Zahl von 0 bis 5,

m eine Zahl von 1 bis 5,

X ein aliphatischer Rest mit 16–22 C-Atomen und

Y H ist,

im Rest R^3

p eine Zahl von 9–22,

R^4 H und

Z H ist und

a, b und c Zahlen von 0 bis 3 sind und $a+b+c = 3$ ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH mit Phosphoroxychlorid umsetzt, wobei R^1 , R^2 und R^3 die für Formel 1 angegebenen Bedeutungen besitzen. Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 3 mol der Mischung der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH mit 1–2 mol, bevorzugt 1.0 bis 1.2 mol Phosphoroxychlorid umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt werden

R^1OH 10–40, bevorzugt 30–40 mol %

R^2OH 20–80, bevorzugt 30–40 mol % und

R^3OH 10–40, bevorzugt 30–40 mol %,

wobei die Summe der Mengen der drei Alkohole immer 100 mol% beträgt.

7. Organische oder wässrig-organische Formulierungen enthaltend 25 bis 70 Gew.-% der Phosphorsäureester gemäß Formel 1.

8. Organische oder wässrig-organische Formulierungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel Mono-, Di- oder Oligoethylenglykole, -propylenglykole oder -ethylen/propylenglykole, deren Mono- oder Diether oder Mischungen daraus, insbesondere Butyldiglykol oder Methylidiglykol eingesetzt werden.

9. Verwendung der Phosphorsäureester nach einem der Ansprüche 1–3 oder der Formulierungen nach Anspruch 7 oder 8 als Färbereihilfsmittel beim Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, bevorzugt Wolle.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Färbung mit Säurefarbstoffen, 1 : 1-Metallkomplexfarbstoffen, 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffen, Chromfarbstoffen oder deren Mischungen durchgeführt wird.